



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI PADOVA**

Dipartimento di Geoscienze
Direttore Prof. Cristina Stefani

**TESI DI LAUREA TRIENNALE
IN SCIENZE GEOLOGICHE**

**MESSA A PUNTO DI UN PROTOCOLLO
DI ANALISI DI ELEMENTI METALLICI
IN TRACCIA A FINI
ARCHEOMETELLURGICI ED
AMBIENTALI**

Relatore: Prof. Gilberto Artioli

Laureando: Luca Alberto

Manfrin

ANNO ACCADEMICO 2013 / 2014

Indice

1. RIASSUNTO	pag. 4
2. INTRODUZIONE	pag. 4
3. PREMESSA	pag. 5
3.1. Tecniche sperimentali	pag. 5
3.1.1 Diffrattometro delle polveri a raggi x	pag. 6
3.1.2 ICP-MS	pag. 7
3.2. Sito di provenienza dei sedimenti.	pag. 7
4. MATERIALI E METODI	pag. 10
4.1. Campionatura	pag. 10
4.2. Composizione mineralogica	pag. 10
4.3. Preparativa	pag. 11
5. RISULTATI	pag. 16
5.1. Analisi e discussione	pag. 16
6. CONCLUSIONE	pag. 26
7. RINGRAZIAMENTI	pag. 27
8. BIBLIOGRAFIA	pag. 27

RIASSUNTO

Lo studio condotto ha come obbiettivo quello di determinare una corretta metodologia di analisi di campioni allo spettrometro di massa, in modo da poter individuare tra loro sistematicità, variabilità e riuscire a vedere per ogni singolo elemento chimico il limite di rilevabilità. Partendo da un materiale mai studiato in queste modalità, tramite utilizzo di analisi sperimentali, si è arrivato a determinare una fase mineralogica compatibile con l'ambiente di sedimentazione. Si è riusciti anche a determinare una metodica sufficiente a visualizzare i campioni studiati; permettendoci così di fare considerazioni.

INTRODUZIONE

Le analisi condotte su carote provenienti da sedimenti di tipo lacustre hanno avuto come scopo quello di determinare le fasi mineralogiche e le concentrazioni degli elementi metallici presenti in traccia (ppm) o ultratraccia (ppb-ppt) per avere informazioni sulla geochimica degli elementi metallici ed eventualmente sulle attività paleometallurgiche, da collegare ai dati archeologici, pollinici, sedimentologici e paleobotanici disponibili per la località di Lavagnone (presso Desenzano sul Garda, Brescia), che è un sito palafitticolo di estrema importanza (*De Marinis 2002, De Marinis et al. 2006*) per il quale esistono numerosi studi dettagliati già condotti dal laboratorio del CNR-IDPA di Milano (ad es. *Arpenti et al. 2002*). Studi analoghi con finalità paleoambientali e paleometallurgiche con queste metodologie sono di recente sviluppo, vorrei citare alcuni articoli che sono stati di ispirazione e punto di riferimento iniziale, come la ricerca di inquinamento da Pb su carote artiche (*Osterberg et al. 2008*), oppure l'impatto ambientale di attività estrattiva mineraria registrata in depositi di torba (*Monna et al. 2004, Garvin and College 1993*). Grazie alla disponibilità dell'istituto CNR di Milano che ha fornito i campioni di carote lacustri, abbiamo tentato di misurare in via preliminare il contenuto di metalli dei sedimenti, al fine di verificare se sia possibile sperimentalmente ottenere informazioni paleometallurgiche/ambientali in area Alpina e fornire quindi un contributo alla comprensione dell'attività

antropica nella regione in età post neolitica, cioè relativa all'inizio dello sviluppo della metallurgia del rame. Precedenti studi in quest'area non sono mai stati svolti sino ad ora. Nella località prescelta di Lavagnone vari scavi archeologici hanno identificato attività antropica dal ritrovamento di manufatti e costruzioni, principalmente in legno ed in terracotta, risalendo all'identificazione di un'età di insediamento svoltasi nella prima Età del Bronzo. Il bacino ha visto passaggi di attività antropica già nell'età del Rame ma le fasi più registrate dell'insediamento umano risalgono dall'età del Bronzo antico (EBA Early Bronze Age) fino all'età del tardo Bronzo (LBA Late Bronze Age). Grazie ad un deposito eccezionalmente ben stratificato, Lavagnone è uno dei principali siti di riferimento per la definizione della cronologia assoluta dell'età del Bronzo in nord Italia.

PREMESSA

La geochimica studia la chimica della Terra, in altri termini utilizza i concetti della chimica per studiare i processi e la storia della terra e dei materiali geologici. La geochimica ambientale, quale disciplina specifica, si occupa dei risvolti ecologici ed ambientali in senso lato dei cicli geochimici e dell'impatto antropico su tali cicli.

Per la caratterizzazione sperimentale dei campioni utilizziamo le tecniche specifiche più idonee per ottenere informazioni chimiche e mineralogiche. Le informazioni sulle fasi mineralogiche presenti nel campione sono derivate essenzialmente dalla diffrattometria delle polveri a raggi X (XRPD), mentre le informazioni sulle concentrazioni degli elementi chimici selezionati, generalmente espresse in ppm (milligrammi su chilogrammo), sono derivate dalla spettrometria di massa. La peculiarità della tecnica consiste nella estrema sensibilità e bassissimi limiti di rilevabilità, e quindi nella possibilità di poter misurare

concentrazioni molto piccole, anche dell'ordine di parti per miliardo o inferiori (ppb). Lo studio, di carattere preliminare, sarà maggiormente improntato sulla definizione e l'ottimizzazione del protocollo di analisi, incluse le tecniche preparatorie dei campioni per l'analisi quantitativa geochimica degli elementi. Ogni tipologia di campione, a seconda della specifica composizione mineralogica, ha bisogno di una preparatoria adeguata.

3.1 TECNICHE SPERIMENTALI

3.1.1 Diffrattometro delle polveri a raggi x

Con la diffrazione dei raggi X siamo capaci di studiare i materiale cristallini (*Giacovazzo et al. 2013*). Se le fasi cristalline si trovano allo stato fine, in polvere, e formano aggregati incoerenti naturali o artificiali, si parla di Diffrazione di polveri (XRPD; ad es. *Dinnebier et al. 2008*). Le polveri microcristalline avendo un orientamento casuale, dal punto di vista statistico, avranno sempre una parte di esse che sarà in grado di diffrangere secondo l'equazione di Bragg, per ciascuna famiglia di piani. I dati che vengono registrati dal rivelatore, vengono elaborati sotto forma di diffrattogramma (intensità in funzione angolare); le informazioni che si possono estrarre da esso sono molteplici. Quello che analizziamo è uno spettro di diffrazione cioè un insieme di picchi o riflessi aventi diversa intensità e posizione angolare relativi ad ogni fase mineralogica presente all'interno del campione indagato. Conoscendo la lunghezza d'onda della radiazione usata e il valore angolare 2θ dei raggi emessi, possiamo risalire alle distanze dei piani reticolari che hanno dato luogo al fenomeno di diffrazione e quindi grazie al database degli spettri di polvere codificati (PDF, Powder Diffraction File), alla identificazione delle fasi mineralogiche presenti nel campione. I vantaggi della tecnica utilizzata sono: il materiale non richiede particolari accorgimenti per la preparazione, la misura è veloce, basta una piccola quantità di campione ed infine non è un metodo invasivo.

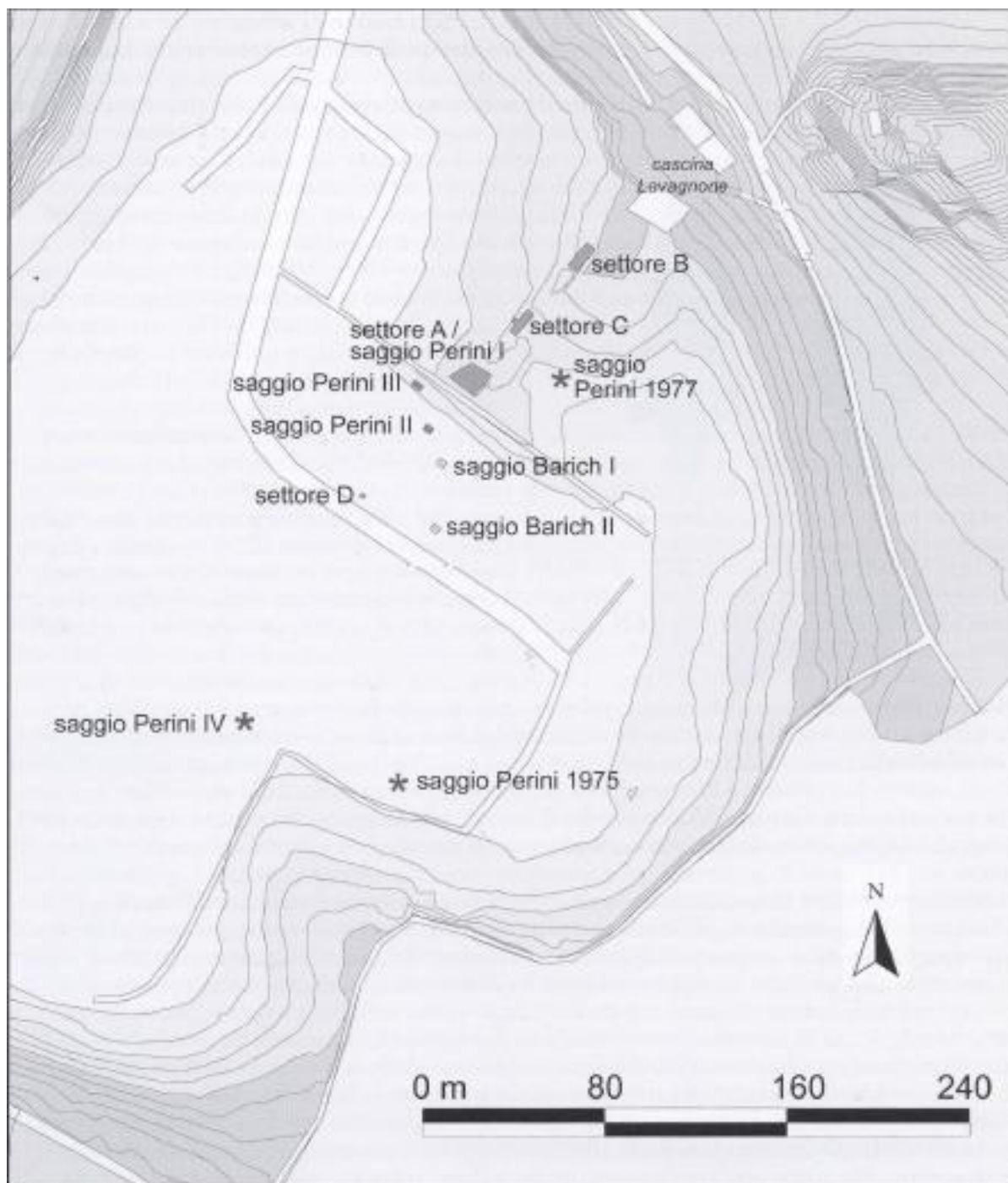
3.1.2 ICP-MS

La spettrometria di massa (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) è una tecnica analitica basata sulla misura spettrometrica diretta della massa di ciascun isotopo degli elementi selezionati, portati in forma ionica mediante dissoluzione del campione e ionizzazione ad alta energia con plasma accoppiato induttivamente. È una tecnica molto sensibile, capace di determinare le concentrazioni di tutti gli elementi (sia metallici che non) in concentrazioni di parti per miliardo. Il protocollo di analisi comprende due fasi, la prima dove il campione, trasformato in forma gassosa, passa sotto un raggio di plasma costituito dall'elemento Ar ad alta temperatura che ne produce la sua ionizzazione. La percentuale di campione che attraversa la fase per la successiva analisi è dell'1% già sotto forma di aerosol fine, atomizzato ed ionizzato. Il trasporto fino allo spettrometro di massa avviene in modo da cercare di minimizzare il più possibile l'alterazione, la separazione ed il frazionamento del campione (e quindi la variazione di composizione elementale). Ad esempio possono esserci piccole precipitazioni tramite condensazione, che vanno accuratamente evitate. Il fascio di ioni, tramite delle lenti magnetiche a cui sono applicati potenziali, viene indirizzato all'interno dello spettrometro dove incontra 4 cilindri metallici che fungono da separatori delle singole specie ioniche. La massa caratteristica dell'isotopo viene selezionata variando il voltaggio delle lenti, e le specie condizionate attraversano i cilindri (rods) giungendo così al detector. Eventuali sovrastime di isotopi specifici può essere causata da un'interferenza detta isotopo-isotopo; si verifica quando due specie isotopiche hanno la stessa massa atomica. Per ovviare a questo esistono oggi una serie di fattori correttivi. (*Salvagio Manta et al. 2010*).

3.2 Sito di provenienza dei sedimenti

È noto che i siti di origine lacustre sono ottimi per la conservazione di pollini o reperti vegetali macroscopici grazie alle sue condizioni chimico-fisiche favorevoli. Inoltre le successioni stratigrafiche sono in grado di adeguarsi a cambiamenti ambientali repentini; una qualità che ci può permettere di studiare fenomeni avvenuti con rapidità e susseguirsi in tempi geologicamente brevi,

quali nascite di insediamenti o una trasformazione di essi. Il bacino del Lavagnone (101 m s.l.m.) si presenta a noi oggi come una depressione chiusa, delimitata da tre lati da una scarpata alta 5 metri, nel quarto lato in posizione sud-orientale, ci troviamo una scarpata meno evidente, si ipotizza che sia questa la locazione del possibile originario invaso lacustre. Secondo la carta geologica geologica dell'anfiteatro gardesano prodotta da Venzo (1965) la depressione del Lavagnone si è incisa su depositi fluvioglaciali, una vallecola circondata ad oriente da rilievi di natura morenica risalenti all'ultima glaciazione (würmiano), e gli altri formati nella penultima glaciazione. Nei successivi millenni il lago si è ristretto progressivamente di estensione e lungo la fascia spondale si sono formate formazioni torbose di non grande potenza. Verso la fine del 3 millennio a.C. furono fondati a Lavagnone i primi villaggi palafitticoli e, per tutto l'arco dell'età del Bronzo, fino alla fine del Bronzo recente, il Lavagnone è stato sede di insediamenti umani di tipo palafittico (*De Marinis 2002*)

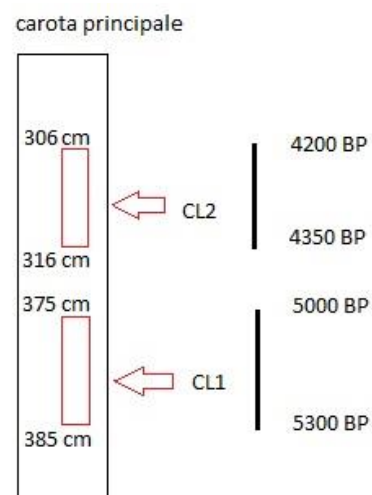


(fig. 1) località di studio, bacino di Lavagnone, settore di provenienza dei campioni zona di scavo settore D

MATERIALI E METODI

4.1 Campionatura

La campionatura è stata effettuata tramite carotaggi. Le perforazioni del terreno sono state ottenute con una apposita macchina di fabbricazione russa appositamente commissionata dal CNR. La carota in questione proviene dalla zona di scavo settore D (*fig. 1*) di più recente fase di studio, localizzata in una posizione ai margini della zona paludosa non interessata da lavori agricoli. Le due sotto sezioni richieste per le analisi sono state scelte in base alla loro buona datazione cronologica assoluta,



identificata grazie allo studio pollinico e datazioni al radiocarbonio, e per la loro interessante posizione crono-stratigrafica. La sezione CL1 si colloca all'inizio dell'età del Rame in un intervallo di circa 300 anni (3350-3050 B.C.). La seconda sezione comprende l'ultima fase dell'età del Rame e l'inizio dell'età del Bronzo datata a 2200 B.C. circa; nella suddetta seconda sezione, denominata CL2, abbiamo un periodo di storia di 150 anni (2400-2250 B.C.).

4.2 Composizione mineralogica

All'inizio dello studio la composizione mineralogica del nostro materiale risultava ancora sconosciuta, da qui la preparazione dei campioni per l'analisi in diffrazione delle polveri da dove ne uscirà un quadro generale delle fasi mineralogiche presenti.

4.3 Preparativa

La preparativa dei campioni allo scopo di renderli idonei all'utilizzo per le analisi è una componente fondamentale per l'ottimizzazione del risultato, cioè ognuna di essa è specifica per un determinato materiale. Primo passo è determinare la composizione del materiale procedendo in questo modo:



(fig. 2) carota sezionata in 5 parti rispettando la polarità alto-basso.

- sezionamento delle carote in esame in sotto-livelli di 2 cm l'uno (corrispondenti ad un periodo temporale di circa 60 anni per CL1 e 30 anni per CL2), stando attenti a mantenere la polarità corretta durante questa fase (fig.2). Subito dopo per eliminare il contenuto d'acqua adsorbita presente come umidità si è inserito per 24 ore il materiale in forno alla temperatura stazionaria di 50 °C.
- il materiale, effettuata la essiccazione, è stato macinato, cioè omogeneizzato in mortai di opale precedentemente puliti in acqua distillata e successivamente riposto in contenitori di teflon.

A questo punto i campioni sono pronti per l'analisi in diffrazione che si svolge con questa procedura:

- prelievo di 10 mg di materiale e riposto su un porta campione cosiddetto a “fondo zero”, questo aiuta ad avere un segnale dello strumento più pulito, eliminando il fondo strumentale normalmente prodotto dal porta campione. L'analisi ha una durata di 1 ora per poter misurare tutti i riflessi possibili.

Il passo successivo è la determinazione di una procedura idonea per l'analisi chimica. I campioni sono stati preliminarmente misurati adottando un protocollo standard.

Il campione è già in polvere ed omogeneizzato, ne preleviamo un quantitativo limitato (10 mg) mediante bilancia tecnica (4 cifre decimali dopo la virgola), molto precisa. Il primo passaggio è quello di portare tutto il materiale in fase liquida, sciogliere cioè tutto il solido presente mediante attacco chimico. Nella letteratura l'acido cloridrico è descritto come acido importante nella preparazione per l'osservazione successiva di molte specie chimiche; Conoscendo che con alcuni elementi come l'As e Ag l'HCl avvia un processo di separazione e precipitazione come cloruro complesso, e questo può risultare dannoso per la determinazione di questi elementi; si valuta di utilizzarlo ugualmente non sapendo inizialmente cosa è contenuto nei campioni. L'operazione consiste nel versare all'interno di una provetta di vetro con all'interno una guaina di materiale plastico il campione con aggiunta di soluzione (acqua regia) composta da acido nitrico (HNO_3) e acido cloridrico (HCl) in rapporto 1:3. Questo processo è denominato “digestione”. In questo caso ho aggiunto in rapporto 2 g di HNO_3 e 6 g di HCl. Successivamente aggiungo 0.5 g di acido fluoridrico (HF) per favorire la totale dissoluzione dei silicati. Ogni volta che si procede con l'utilizzo di acidi la procedura prescrive che le operazioni siano effettuate sotto cappa cioè in luogo ben aerato per evitare conseguenze all'operatore. Da notare che la fase detta digestione a fine processo comporta sempre una perdita in peso di circa il 20% del materiale solido iniziale; questo è causato dalla liberazione di fasi gassose durante le reazioni chimiche. La misurazione del peso del campione attraverso i singoli passaggi deve essere riportata rigorosamente e trascritta progressivamente. La guarnizione serve per preservare il campione da possibili inquinamenti da parte degli elementi che costituiscono il vetro dato il potere corrosivo che l'acido

fluoridrico produce, in questo caso non le abbiamo utilizzate dato che gli elementi caratterizzanti le provette sono essenzialmente Si e B e non sono da noi cercati. Gli elementi ricercati in queste prime analisi sono Co, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Pb, Sb. Le provette, per rapidizzare la digestione, vengono posizionate all'interno di un digestore chiuso automatico a microonde che provoca l'aumento di pressione e



acidi.



temperatura per facilitare il processo.

(fig. 4) Separazione della fase liquida per analisi strumentale.

(fig. 3) Il campione dopo aver subito la digestione. La colorazione è causata dall'interazione con gli

Successivamente i campioni ben digeriti mostrano una torbidità dovuta a solidi residuali in sospensione (silicati fig. 3), con una semplice filtrazione vengono eliminati, assumendo che queste fasi (normalmente quarzo e feldspati) non contengano i metalli cercati. Successivamente si porta la soluzione acida a 35 g in peso con l'aggiunta di acqua milliQ, cioè acqua deionizzata e demineralizzata che non influisce sulle concentrazioni elementali del campione. Un ulteriore diluizione porta una piccola quantità della soluzione (0.5 g) raccolta tramite micro-pipette, ad un quantitativo di 14 g in peso di acqua regia 5 %. Questo procedimento serve a diminuire drasticamente la concentrazione di acidi che sarebbero dannosi per la strumentazione. A questo punto i campioni sono pronti per essere analizzati con il procedimento elencato nel paragrafo ICP-MS. Insieme

ai campioni si preparano due campioni in speciali provette che costituiscono misure di riferimento per la successiva interpretazione dei dati. Consistono infatti nel cosiddetto “bianco” e nello standard con concentrazioni di riferimento (nel nostro caso lo standard internazionale NIST SRM 2586). Il bianco è soltanto un campione preparato con la stessa procedura, ma senza aggiungere campione, in modo da valutare l’eventuale contaminazione ambientale o dei reagenti. Il secondo (NIST SRM 2586) è uno standard di riferimento normalmente utilizzato per l’analisi di campioni di suoli o sedimenti simili a quelli da noi studiati. Lo strumento per poter convertire i conteggi misurati in concentrazioni elementali necessita di una calibrazione, effettuata mediante retta di regressione su misure eseguite sugli standard a varie diluizioni. Poiché non ci sono dati di letteratura confrontabili, la attendibilità e la riproducibilità delle misure effettuate sui nostri campioni devono essere svolte almeno tre volte per poter avere una buona stima della precisione strumentale.

Inoltre si sono analizzati campioni adiacenti dal punti di vista stratigrafico per valutare eventuali discontinuità di concentrazione in fasi cronologicamente diverse della carota. Data la buona visibilità degli elementi presenti, per le successive analisi il materiale utilizzato si riduce a 5 mg con l’aggiunta, non più di una soluzione in rapporto 1:3 di acqua regia, ma di acidi aggiunti singolarmente: NHO_3 3 g, HCl 2 g e 0.5 g di HF . La digestione viene effettuata con le stesse modalità della precedente preparazione. La diluizione invece, è stata operata nel seguente modo: portato il campione a 50 g in peso tramite aggiunta di acqua milliQ, dopo essere stata ben omogeneizzata dalla soluzione se ne estraggono 5 ml (circa 5 g) (*fig. 4*) grazie all’ausilio di una siringa con all’estremità superiore un filtro per eliminare i residui solidi rimasti. Il quantitativo estratto viene inserito all’interno della provetta (di tipo Falcon), idonea per il posizionamento all’interno dello strumento. La soluzione per completamento viene portata a 10 g in peso con acqua milliQ. Successivamente alle calibrazioni degli standard della retta di regressione preparo una soluzione di flussaggio per ottimizzare la rilevazione degli elementi in traccia fra sequenze di misura su campioni diversi. 1g circa di soluzione viene portata a 10 g in peso mediante diluizione con NHO_3 al 5%,

quindi si prelevano 2.5 g in peso dal precedente preparato e lo si porta a 250 ml (circa 250 g) sempre utilizzando il preparato con l'acido nitrico al 5%.

I valori ottenuti sui campioni mediante queste procedure non hanno portato a risultati idonei, sia in termini di riproducibilità che di rilevabilità, in quanto i conteggi su diversi elementi sono nettamente inferiori al limite mostrato dal "bianco", indicando quindi possibili inquinamenti durante la procedura. La possibilità di alterazione della concentrazione è elevata se non vengono osservate alcune metodiche sicure per la salvaguardia dei campioni come lavorare sotto cappa completamente ermetica, sterilizzata. In fondo, i fattori di inquinamento in un qualsiasi laboratorio sono innumerevoli, solo il pulviscolo atmosferico in sospensione ne è ricco (dal punto di vista di elementi in traccia, parti per milione/miliardo), basti pensare solo al tecnico che maneggia il materiale, oltre ad i guanti basta che cada della pelle morta, della saliva o una ciglia, per incrementare enormemente i conteggi dato che molti elementi si trovano inglobati nelle cellule che compongono la materia organica. Per cercare di aver dati più affidabili, si è pensato di completare questi studi preliminari facendo una ultima analisi in laboratorio su campioni già analizzati precedentemente utilizzando un miglior protocollo di preparazione. Oltre precauzioni più stringenti contro la possibile contaminazione dei campioni, si è utilizzato un quantitativo maggiore di materiale (20 mg) e per la digestione questa volta si sono ridotti i reagenti utilizzando solo acido nitrico (4 g) e fluoridrico in quantitativo ridotto (0.5 g). Per la lavorazione utilizziamo sempre provette in vetro con guaina. Dopo il processo digestivo viene condotta una diluizione tramite milliQ che porta il campione ad un quantitativo di 100 ml (circa 100 g in peso), a questo punto si prelevano 5 ml e li si inserisce in una provetta Falcon. Con questo si conclude la parte operativa in laboratorio procedendo con l'elaborazione ed interpretazione dati qui successivamente descritta.

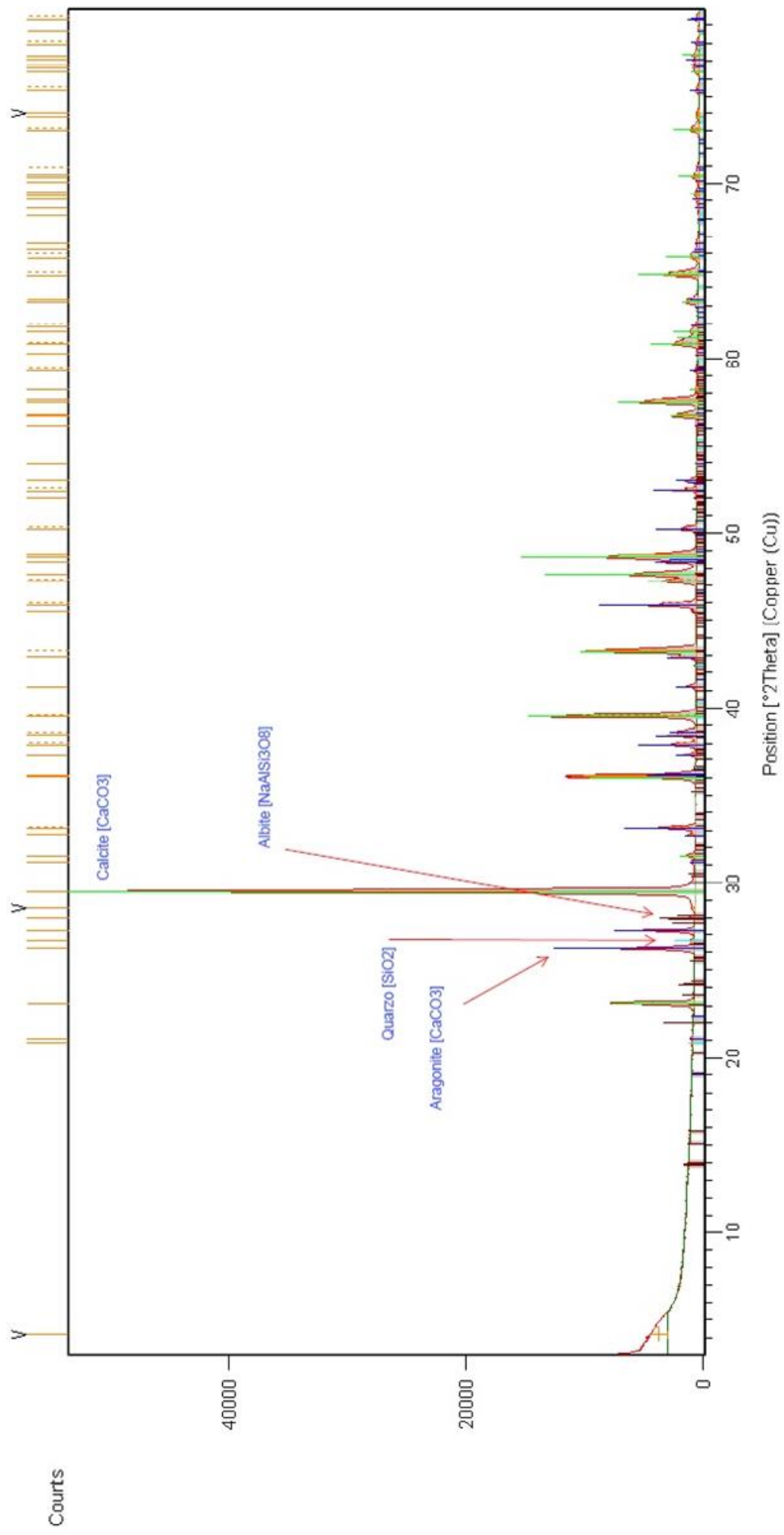
RISULTATI

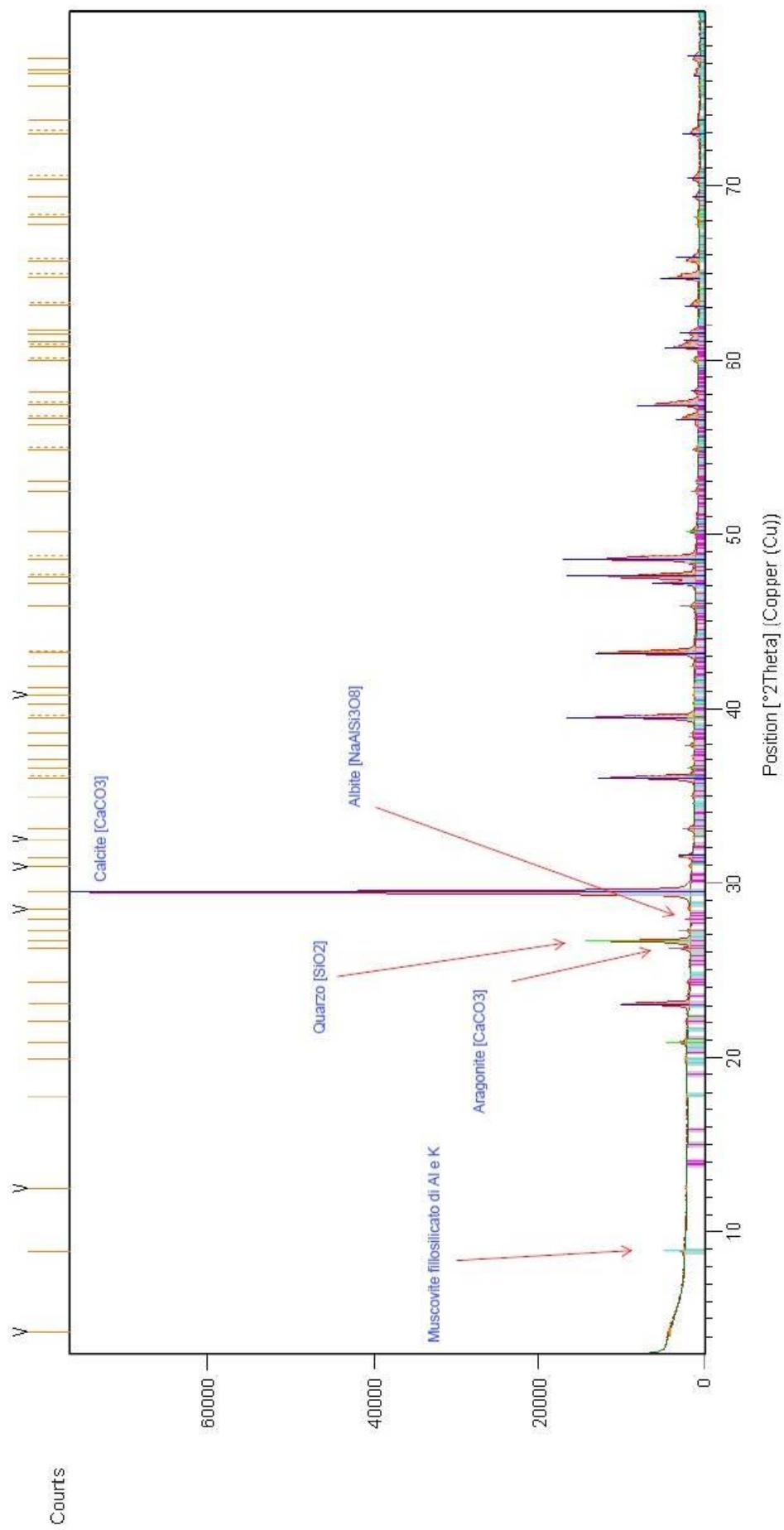
5.1 Analisi e discussione

Dalle analisi svolte in diffrazione di raggi X si è confermato che la composizione mineralogica mostra una maggioranza di fasi carbonatiche; per la maggior parte dovute ai resti di gusci carbonatici di organismi acquatici che hanno contribuito in modo rilevante alla formazione di questi sedimenti. Abbiamo riscontrato una significativa variabilità: I campioni della carota CL1 spaziano in un periodo cronologico di trecento anni (un livello stratigrafico di 10 cm), esattamente 375-385 cm della carota da cui sono stati prelevati, confermano la descrizione effettuata dagli studi sulla successione stratigrafica sul bacino in esame (*Arpenti et al.* 2002). Nello studio si cita che “nei livelli da noi studiati la sedimentazione è prevalentemente carbonatica (carbonato di gusci di molluschi biancastri e giallognoli) e a tratti laminata. Di regola la loro presenza indica un ambiente di sedimentazione in acque aperte, limpide a profondità maggiore di 1 m (*Ravazzi* 2002)”. Infatti, ad esempio nel campione CL1 2/5, (*fig. 5*) notiamo una buona concentrazione di aragonite (circa 32 %, i valori in percentuale sono stati forniti dalla analisi semiquantitativa ottenuta tramite metodo RIR), cioè il polimorfo della carbonato di calcio metastabile utilizzato da alcune specie marine per la costruzione del loro guscio, ed anche una buona quantità di calcite (66 % circa) il polimorfo più stabile per eccellenza, associate ad una percentuale molto bassa di quarzo, di fillosilicati di potassio (biotite o muscovite) ed infine di albite, senz'altro dovuti a limitata sedimentazione terrigena. Una composizione simile è stata rinvenuta in tutti i campioni CL1, una abbondanza relativa di aragonite e una quasi assenza di argille che indica un ambiente di sedimentazione libero, con circolazione di acque. Leggermente differente la situazione trovata sui campioni CL2, sezione più giovane che sta in un intervallo stratigrafico di 10 cm (306-316 cm). Lo studio condotto da *Arpenti et al.* (2002) descrive la parte inferiore della successione in cui rientrano i campioni studiati come composta da quantità significative di gyttja (scura costituita da detrito vegetale) che implica la presenza di detrito fine carbonatico dato da frantumazione di ostracodi e molluschi; questo presuppone un ambiente di palude limnico con acqua profonda max 50 cm. Il materiale analizzato ha mostrato una ricca presenza di calcite, quarzo, e aragonite,

con possibili picchi minori di sfalerite in ben due campioni, relativamente CL2 2/5 (*fig. 6*) e CL2 3/5, i quali in spettrometria di massa risultano significativamente arricchiti in Zn. Da notare l'incertezza insita nella valutazione diffrattometrica, che indica una percentuale equivalente allo 0.16 %. Nello studio di un diffrattogramma bisogna prendere in considerazione molti fattori essendo l'elaboratore non in grado di poter decidere da solo. L'elaboratore consiglia possibili soluzioni per ogni serie di picchi con la percentuale di veridicità (score) sta all'operatore decidere anche in base alle caratteristiche di ogni singola fase mineralogica, andando a leggere le tabelle dove sono indicati i valori della 2θ e la loro rispettiva intensità, una ulteriore conferma dell'analisi. Lo studio eseguito ci ha permesso di inquadrare in maniera completa e precisa la composizione dei campioni, che è la tipica di un terreno, con abbondanza in carbonati rispetto a feldspati.

(fig. 5) diffrattogramma del campione CL1 2/5 con le fasi mineralogiche principali evidenziate.





(fig. 6) diffattogramma del campione CL2 2/5 con le fasi principali già evidenziate.

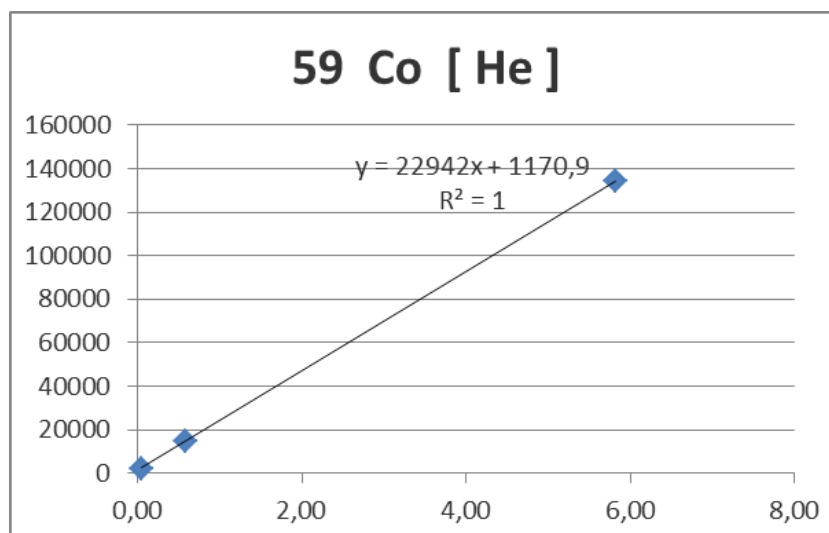
ppb per Sb	ppb per Co, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Pb, Ni	Sample	59 Co [He	60 Ni [He	63 Cu [He	66 Zn [He	75 As [He	107 Ag [H	111 Cd [H	121 Sb [H	208 Pb [H
		0,50	25600	12811	69000	8988	3750		4500		51874
79,85		1,01	52036	20505	89892	11981	6584	891845	9856	1981699	131885
237,46		5,01	262069	79708	246508	37869	23601	1144614	46467	6431625	767870
474,92		10,12	527638	150892	437300	68812	47246	1395564	93788	12863251	1551442
778,54		49,40	2594701	696357	1921207	306433	227419	3705986	458413	20816993	7517099
953,10	20	99,83	5137349	1382357	3649344	603156	452664	6617827	926903	25476500	14903476
1431,32		489,29	24465695	6399721	17086598	2859800	2224357	29355637	4487225	37149008	72077851
			961	11225	60225	5965	1098	897594	176	1426	10822
		C1	5268	24313	55546	494423	1928	1103908	546	2771	101447
		C2	9239	29605	73573	419674	3421	1574834	526	2709	85926
		C3	15081	30042	72325	1927966	4251	1261159	553	2736	128337
		C4	18446	31499	76788	1885247	4941	888096	618	3017	134655

(fig. 7) foglio di calcolo excel raffigurante i conteggi dei campioni e le calibrazioni; i numeri evidenziati in rosso sono i conteggi usati per determinare il grado di correlazione.

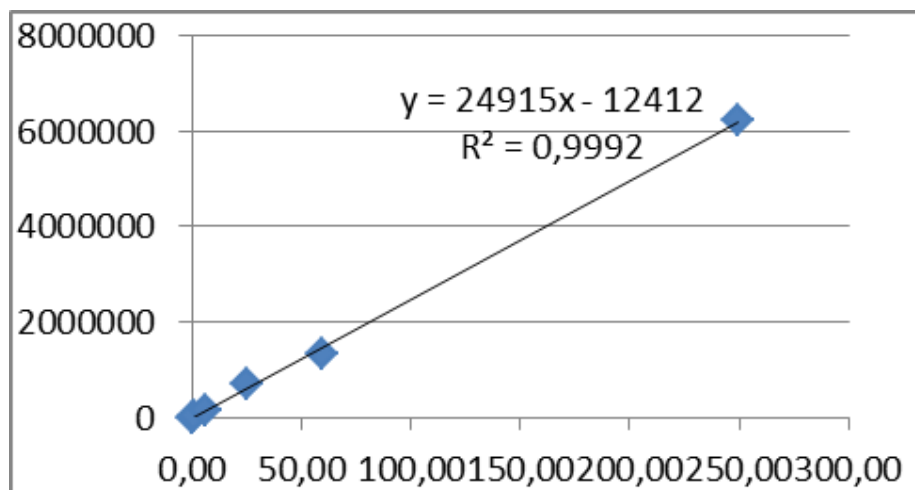
Le analisi chimiche condotte in laboratorio hanno permesso di avere un quadro generale sulle concentrazioni elementali presenti ma anche di osservare una variabilità, se pur minima, in alcuni casi significativa dell'andamento di alcuni elementi.

La procedura di determinazione delle concentrazioni (unità di misura mg/kg = ppm) inizia con il considerare, dei dati usciti dallo strumento, la colonna che per ogni elemento mi raffigura i conteggi Count Per Second (CPS) considerando i conteggi effettuati per i valori della calibrazione del campione e del bianco strumentale (fig. 7). La determinazione di una grandezza fisica, in questo caso la concentrazione, e la valutazione dell'errore associato vengono effettuate mediante costruzione e analisi di curve di calibrazione. Il diagramma di calibrazione permette di valutare la qualità, la sensibilità e il limite di rilevabilità. La curva di calibrazione può essere più o meno lineare, per stimare se esiste una correlazione lineare si calcola il coefficiente di correlazione lineare o grado di correlazione R, lo calcolo con la funzione matematica di Pearson. Il valore R più si avvicina ad 1 e più la correlazione è perfetta ed attendibile. In tutte le analisi fatte il valore oscillava sempre intorno allo 0.991 addirittura 1 in certe occasioni. Allo stesso tempo ci si determina tramite relazioni i valori della pendenza e dell'intercetta dell'equazione che descrive la retta creatasi, i valori per creare la pendenza vanno presi all'incirca confrontando i conteggi usciti dalle calibrazioni standard con i conteggi usciti per il campione, tutto per ogni elemento chimico. Durante la fase di elaborazione di conteggi usciti dall'analisi strumentale bisogna stare attenti ai valori della calibrazione da scegliere per costruire la retta di calibrazione, si deve fare sui valori che si approssimano ai conteggi del campione, prendere sempre i valori più bassi 3-4; solo così ci si avvicina al vero conteggio dato che ogni valore più alto basta che sia più spostato rispetto alla retta per variare la pendenza e

quindi sfasare la misura finale. In questo caso, per il Cobalto sono stati presi solo i tre valori più vicini (fig. 8a).



(fig. 8a) Retta di calibrazione. Da notare rispetto a (fig. 8b) come varia la funzione avendo preso in considerazione anche i conteggi della calibrazione più lontani, in questo caso il grado di correlazione R è calato. (grafici provenienti dalla prima metodica)



(fig. 8b) retta di calibrazione del Cobalto considerando tutti i conteggi anche quelli non prossimi ai conteggi del campione.

Successivamente tramite l'equazione della retta $Y=BX+A$ dove B sta ad indicare la pendenza, A l'intercetta mentre Y equivale al conteggio del campione. Tramite formula inversa estrapolo X che equivale alla concentrazione del campione in soluzione. Per avere la quantità di un elemento nel campione solido deve essere

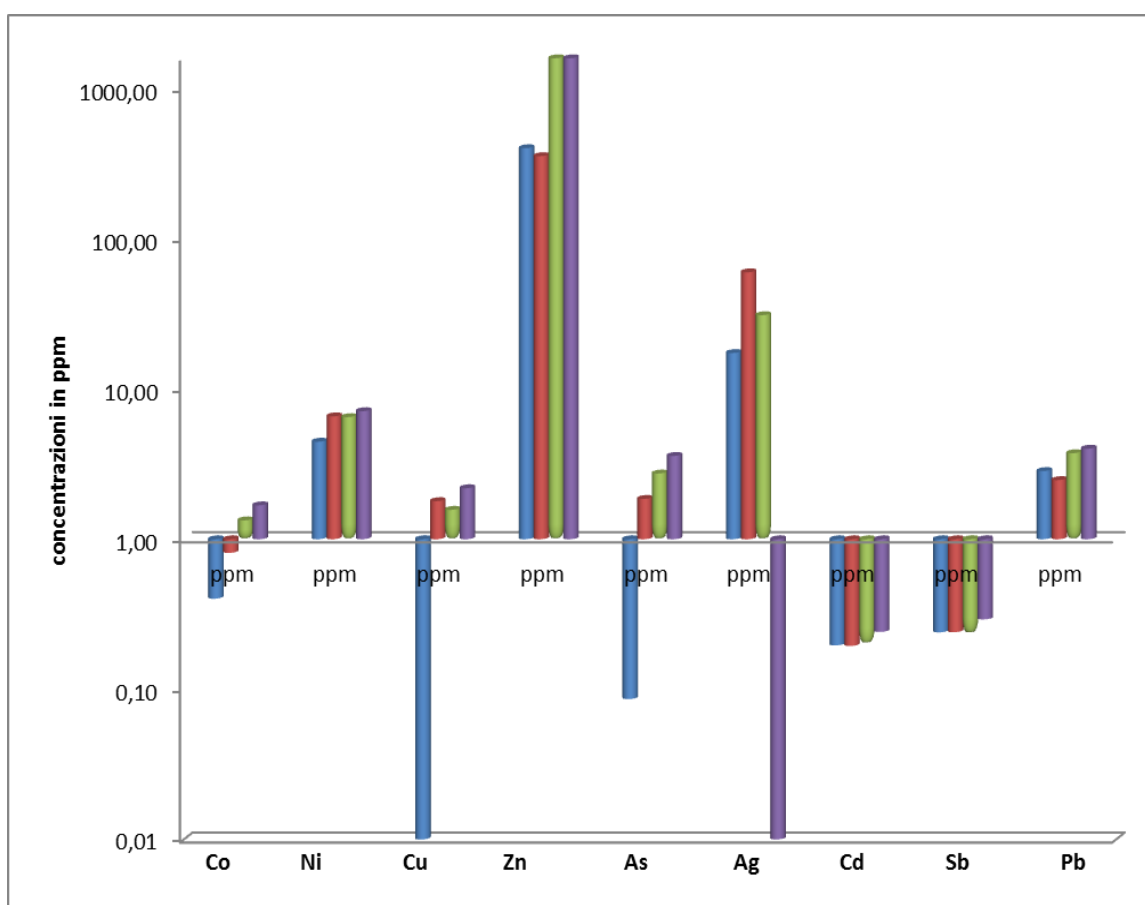
moltiplicato per un fattore K, il fattore di diluizione. Equivale alla somma di tutte le diluizioni fatte nel mio campione nell'arco di tutta la procedura, ha un ordine di grandezza del migliaio nel nostro caso. Un ultimo passaggio prima di avere il risultato in ppb (parti per miliardo) è sottrarre al valore finale la componente di conteggi proveniente dal bianco processo; cioè il contributo dovuto all'uso di acidi non purissimi. Successivamente porto i valori dall'unità di misura ppb in ppm (mg/kg), così ho determinato la concentrazione degli elementi elementali all'interno del campione.

Dal metodo di preparazione del campione dipende l'accuratezza finale delle determinazioni quantitative. Con i risultati delle ultime analisi, abbiamo abbastanza materiale da poter fare delle considerazioni; con gli ultimi valori abbiamo provato a ricalcolare le concentrazioni dei campioni che, precedentemente, erano risultati più interessanti scoprendo così che molto probabilmente la procedura di preparazione non era adeguata. Confrontando i valori con la concentrazione riscontrata nella seconda serie di analisi possiamo notare che i valori sono molto attendibili in termini di limite di rilevabilità e confrontabili con i valori dei campioni adiacenti. Da qui si può fare un confronto e notare una certa variabilità, molti elementi nei campioni sono correlati. Un esempio concreto che si osserva è che lo Zn che, nella seconda metodologia risultava errato e si è ipotizzato che avesse subito un inquinamento, nell'ultima analisi abbiamo che i valori tra le diverse carote sono molto differenti. Essendo stati preparati insieme è molto improbabile che un'alterazione esterna abbia contaminato solo 2 dei 4 campioni studiati, questo ci riporta a prenderne in considerazione l'affidabilità. Le due carote in esame, provengono da periodi differenti e questo chimicamente lo si vede abbastanza bene; tendenzialmente i valori delle concentrazioni dei metalli provenienti dai campioni CL2 (2400-2250 B.C.) sono sistematicamente più elevati, addirittura lo Zinco è in crescita il suo valore più alto lo determiniamo sul campione più giovane (CL2 1/5). Come dicevamo prima, alcuni elementi sembrano legati da relazioni che li fanno aumentare simultaneamente; ad esempio l'aumento di Cu è seguito da un aumento di As e Pb. Questo si può spiegare se ipotizziamo un loro utilizzo o estrazione in simultanea in un'area limitrofa al bacino considerato. Nell'ultima analisi condotta

si nota una riproducibilità di alcuni elementi (*fig. 10*), poco visibile ma che ci fa intendere la correlazione sopra descritta. I numeri evidenziati in rosso risultano molto affidabili, retta di correlazione prossima alla perfezione.

	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Pb
C1	0,40	4,47	0,00	402,82	0,09	17,41	0,20	0,24	2,85
C2	0,81	6,59	1,79	356,81	1,86	60,02	0,19	0,24	2,48
C3	1,34	6,51	1,57	1634,33	2,74	31,10	0,20	0,24	3,74
C4	1,68	7,13	2,19	1625,57	3,59	-0,83	0,24	0,29	4,01

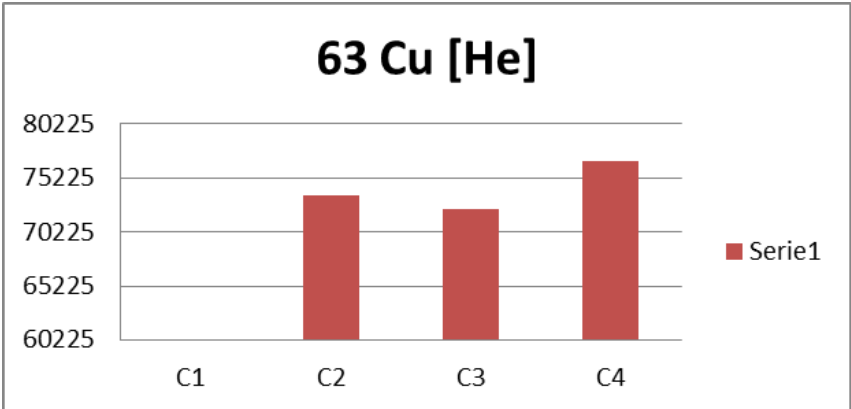
(*fig.10*) valori finali, C1 e C2 sono della carota CL1 mentre C3 e C4 appartengono alla carota di età più giovane CL2.



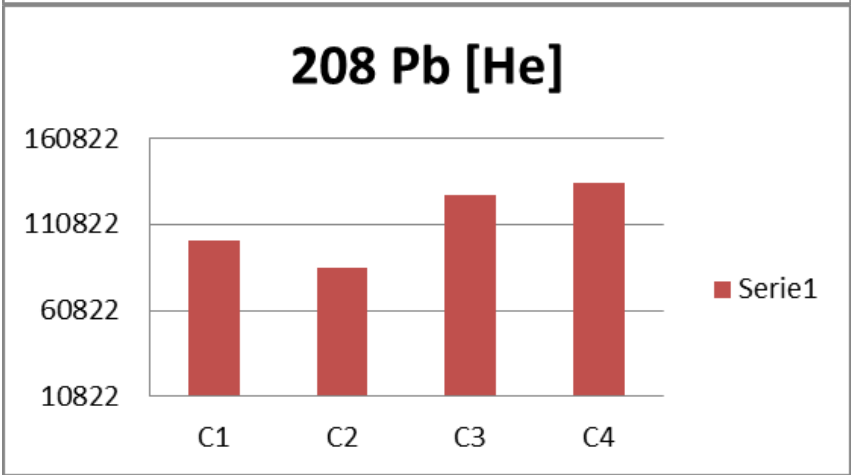
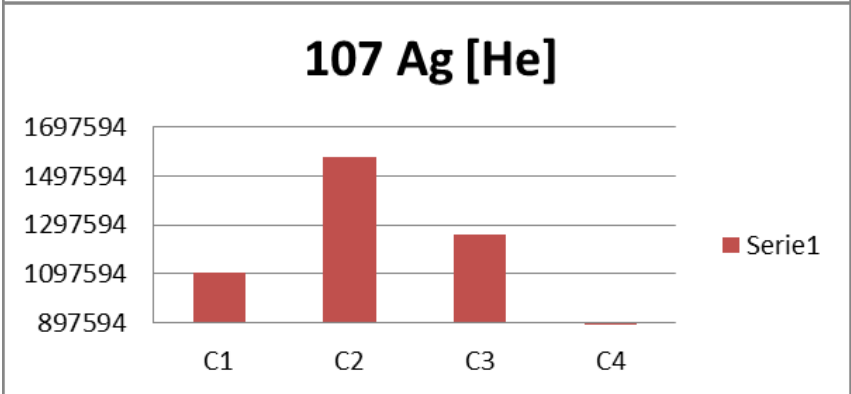
(*fig. 11*) raffigurazione in grafico logaritmico dei valori raffigurati in tabella *fig.10*

Con una serie di grafici (fig.12) , posizionando come limite inferiore il valore del cosiddetto “bianco”, si vuol far notare come, per i conteggi dei campioni usciti dallo strumento alcuni valori, trovandosi a ridosso o molto vicini al valore conteggiato del bianco strumentale non possano essere considerati attendibili e quantificati (C1 per il Cu, C4 per l’Ag). Confrontando il valore dei conteggi del cosiddetto “bianco strumentale” si nota che può fungere da primo parametro indicativo; in teoria per poter affermare di avere una buona rilevabilità della concentrazione reale c’è bisogno che i conteggi superino il “bianco” di almeno 2-3 volte il suo valore (fig.13);

(fig, 12)



(fig. 13)



Con l'utilizzo di più materiale, avremmo sicuramente la certezza di avvicinarci alle concentrazioni reali del campione. Nell'ultima preparativa abbiamo utilizzato solo nitrico e fluoridrico (per scindere gli ossidi e i silicati, che sono davvero pochi, quasi tutto carbonato di calcio). Per abbassare il bianco strutturale dovrei utilizzare degli acidi ultrapuri. Non serve necessariamente per tutti ma per coloro che sono quasi al limite di rilevabilità una diminuzione del bianco li farebbe vedere con più precisione.

CONCLUSIONE

Conclusioni che possiamo trarre sono molteplici: Le analisi sono risultate adeguata per determinare le concentrazioni degli elementi presenti nel sedimento, alcuni elementi riusciamo con questa preparativa a vederli bene altri bisogna migliorare il protocollo, per portarli sopra la soglia di rilevabilità. Il lavoro mostra quindi che la metodologia risulta idonea per lo svolgimento di futuri studi sulla geochimica ambientale e sulla circolazione dei metalli nella preistoria. Nonostante la metodologia necessiti di ulteriori miglioramenti, emerge comunque chiaramente dai risultati preliminari ottenuti che i campioni C3 e C4 mostrano concentrazioni di metalli sistematicamente più elevati. Grazie a questo vuol dire che c'è la possibilità di discriminare luoghi (o periodi cronologici) che mostrano una maggior diffusione ambientale degli elementi metallici.

Per una valutazione geochimica più avanzata dal punto di vista della ricostruzione storica c'è ovviamente bisogno di un'analisi dettagliata su un gran numero di campioni. Inoltre bisogna comprendere in dettaglio i meccanismi di trasporto e precipitazione degli elementi metallici, nonché la loro stabilizzazione nelle fasi mineralogiche.

Infine, possiamo indicare quali sono i parametri da migliorare per tentare di misurare in modo attendibile un maggior numero di elementi. Gli obiettivi per migliorare la procedura sono essenzialmente l'abbassamento del fondo

strumentale che, nel caso di Cu e Ag (e anche Ni) danno ancora notevoli problemi di rilevabilità e/o inquinamento. Per il Co, Zn, As e Pb notiamo sufficiente riproducibilità che fa dedurre una buona metodica per la loro visibilità stando comunque attenti al possibile rischio di contaminazione durante le varie fasi preparative.

RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento a tutti i collaboratori che, nonostante il loro lavoro, hanno trovato il tempo per svolgere la funzione di assistenza al mio progetto; un particolare ringraziamento lo devo al personale del laboratorio del CNR di Milano: dott. Cesare Ravazzi, Roberta Pini e Marco Zanon, che hanno reso disponibili i campioni per lo studio. Al Dr. Denis Badocco e al Dr. Federico Zorzi per la parte sperimentale. Un particolare ringraziamento infine va alla mia famiglia per l'appoggio e il sostegno datomi.

BIBLIOGRAFIA

E. Arpentì, C. Ravazzi, M. Deaddis (2002) Il Lavagnone di Desenzano del Garda: analisi pollinica e informazioni paleoecologiche sui depositi lacustri durante le prime fasi d'impatto dell'abitato (antica Età del Bronzo). *Notizie Archeologiche Bergomensi*, Vol. 10, pp. 35-54.

R.C. De Marinis (2002) Studi sull'abitato dell'Età del Bronzo del Lavagnone, Desenzano del Garda. *Notizie Archeologiche Bergomensi*, Vol. 10, pp. 1-315.

R. C. De Marinis, M. Rapi, C. Ravazzi, E. Arpentì, M. Deaddis, R. Perego (2005) Lavagnone (Desenzano del Garda): new excavations and palaeoecology of a Bronze Age pile dwelling site in northern Italy. Della Casa Ph. & Trachsel M. (eds) (2005) WES'04 – Wetland Economies and Societies. *Proceedings of the International Conference in Zurich, 10-13 March 2004. Collectio Archæologica 3*, 221–232. (Zurich: Chronos).

R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge (2008) Powder diffraction. Theory and practice. RSC Publishing.

C. Fernandez, F. Monna, J. Labanowski, M. Loubet, F. van Oort (2008) Anthropogenic lead distribution in soils under available land and permanent grassland estimated by Pb isotopic compositions. *Archaeometry* 48, 3 (2006) 501–509

C. Garvin, W. College (1993). Bulk and trace sediment geochemistry of holocene lake cores, western Ireland: high resolution analysis of the younger dryas.

Giacovazzo C. et al. (2013) *Fundamentals of crystallography*. Oxford University Press.

Monna F., Calep D., Carozza L., Tual M. (2004) Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in high ash minerogenic peat deposit. *Science of the Total Environment* 327 (2004) 197–214

E. Osterberg, P. Mayewski, K. Kreutz, D. Fisher (2008) Ice core record of rising lead pollution in the North Pacific atmosphere. *Geophysical Research Letters*, vol. 35, 105810, doi:10.1029/2007gl032680, 2008

D. Salvaggio Manta, S. Tamburino, M. Sprovieri (2010) Applicazioni di tecniche analitiche in spettrometria di massa a plasma indotto (ICP-MS) per la determinazione delle concentrazioni di elementi minori, tracce ed ultratracce in campioni di rocce. I.A.M.C. Istituto per l'Ambiente Marino Costiero C.N.R. Napoli

Venzo S. (1965) rilevamento geologico dell'anfiteatro morenico frontale del Garda dal Chiese all'Adige. *Memorie della Società Italiana di Scienze Naturali e del Museo Civico di Storia Naturale di Milano*, vol.14 90 pp.

W.M. White, F. Albarède, P. Télouk (2000) High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* 167, 257–270.

C.A. Wilson, J.R. Bacon, H.S. Cresser, D.A. Davidson (2006). Lead isotope ratio as a means of sourcing anthropogenic lead in archaeological soils; a pilot study of an abandoned Shetland croft. *Archaeometry* 48, 3 (2006) 501–509.